Aus den Medizinischen Universitätskliniken
Würzburg Direktor: Prof. Dr. E. Grafe.
Freiburg i. Br. Direktor: Prof. Dr. H. Bohnenkamp.

Die Absorptionsspektren von Hämatoporphyrin und Ätioporphyrin in verschiedenen Säuren.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der medizinischen Doktorwürde
einer hohen Medizinischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i. Br.

vorgelegt von

Maria Stenger
aus Aschaffenburg.

Buch- und Kunstdruckerei  Wilh. Postberg, Bottrop i. W.

1935

Dekan: Professor Dr. Kapfhammer
Referent: Professor Dr. Bohnenkamp



Bei der großen Bedeutung, die die Blut- und Blattfarbstoffe für die Lebensvorgänge haben, finden sich im Schrifttum mannigfache Hinweise auch auf die spektralen Erscheinungen dieser Stoffe, bezw. ihrer Komponenten und Abbauprodukte. Hat sich doch gezeigt, daß die Spektroskopie nicht nur für die Diagnostik, sondern in weit höherem Maße noch für die Erforschung der Zusammenlagerung von Molekülgruppen unersetzlich ist, da ja einem bestimmten Spektraltyp eine bestimmte Konstitution zukommt. Man stößt aber auch auf sich widersprechende Ansichten, zu deren Klärung diese Arbeit einen kleinen Teil beitragen soll.

Innerhalb einer größeren Versuchsreihe mit Porphyrinen [1]) wurden die Absorptionsspektren von Hämatoporphyrin (Hp) und Ätioporphyrin (Äp) untersucht. Das Hp (Nencki) wurde von den Nordmarkwerken Hamburg bezogen, das Äp stellte Herr Geheimrat Hans Fischer, München, freundlicherweise zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei!

Es wurde untersucht:

Hp gelöst in normalen Fettsäuren und Essigsäureanhydrid,
Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Fumar- und Maleinsäure, Salicylsäure,
Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure,
weiterhin in Natron- und Kalilauge.

(Die Chemikalien wurden von Merck oder Kahlbaum bezogen.) Für Äp. wurden grundsätzlich die gleichen Lösungsmittel verwendet, doch ergab sich von selbst eine Einschränkung infolge der so viel geringeren Löslichkeit des Äp. Stehen doch diese beiden Porphyrine inbezug auf ihre Löslichkeit innerhalb der Porphyrinreihe weit voneinander entfernt!

Dabei wurde beobachtet die Verschiedenheit, bezw. Ähnlichkeit der Spektren in den verschiedenen Lösungsmitteln bei

---

[1]) K. S. Frese: Spektrochemische Untersuchungen an Hp und seinen Verbindungen. Dissertation Würzburg 1932.

E. J. Klaus: Untersuchungen über die Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Hp und Äp in festen Medien. Diss. Freiburg 1934.

H. Thiele: Quantitative Absorptionsuntersuchungen an Porphyrinen. Diss. Würzburg 1934.

wechselnder Verdünnung des Lösungsmittels und bei wechselnder Temperatur, und der Übergang der verschiedenen Spektraltypen ineinander.

Methodisches.

Die Spektren wurden im sichtbaren Gebiet untersucht und zwar mit einem Gittermeßspektroskop nach Löwe-Schumm. Die Wellenlängenskala wurde von Zeit zu Zeit mit Hilfe einer kleinen Hg-Cd-Lampe nachgeprüft. Meist wurde die Farbstofflösung im Reagenzglas untersucht, das selbst wieder in ein Becherglas voll Wasser tauchte, welches in einfacher Weise als Temperaturbad dienen konnte. Die Spektren fast aller in dieser Arbeit erwähnten Lösungen wurden auch bei tieferen Temperaturen beobachtet (zwischen 0 und minus 8 Grad). Es läßt sich darüber ganz allgemein sagen, *daß die Spektren in der Kälte viel klarer sind.* Die Streifen erscheinen schmäler und dadurch werden Zwischenminima oft deutlicher erkennbar. Bei stark konzentrierten Lösungen fanden Quarztröge von 5 bezw. 2 mm Schichtdicke Verwendung, bei starken Verdünnungen, z. B. bei sehr geringer Löslichkeit des Farbstoffes, ein Trog mit 3 cm Schichtdicke und ein Balyrohr. Die Farbstoffkonzentration betrug bei den meisten Versuchen 1:10 000 bis 1:50 000.

(Von einigen Spektralerscheinungen nahm Herr Dr. Bandow Spektrogramme auf, mit einem Drei-Prismen-Spektrographen von Steinheil, und zwar in einem Quarzrohr von 2 cm Länge mit parallelen Abschlußflächen, das durch ein darumgebautes Metallrohr mit elektrischer Heizanlage und Rückflußkühlung auch für Temperaturversuche verwertbar war. Er machte Aufnahmen von Hp. in Essigsäure bei 20° und 85°, auch bei Zugabe von Salzsäure; von Hp. in Essigsäureanhydrid mit steigender Wasserzuzugabe bei verschiedenen Temperaturen; von Hp. in Buttersäure mit allmählich steigendem Gehalt an Salzsäure, bei niedriger und höherer Temperatur. Die Aufnahmen zeigen sehr schön die bei den genannten Versuchen ausführlich beschriebenen Veränderungen, so daß die Gleichwertigkeit der spektroskopischen mit der spektrographischen Methode für unsere spezielle Aufgabe sichergestellt war, wenigstens bei ocularer Auswertung der Platten.)

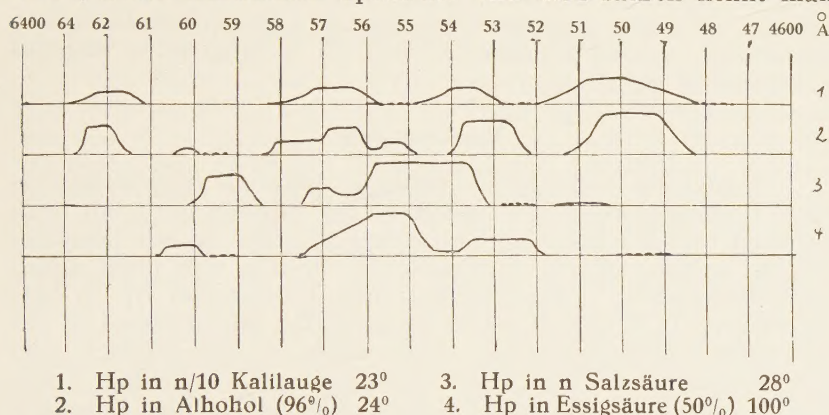
Die Porphyrinspektren.

Man unterscheidet bei den Porphyrinen drei Spektraltypen: den sauren, neutralen und alkalischen. Das alkalische Spektrum (1)[2]) gleicht weitgehend dem neutralen (2), das z. B. in

---

[2]) Die Zahlen beziehen sich auf die Zeichnungen, die Buchstaben auf die im Literaturverzeichnis zusammengestellten Werke.

Alkohol, Äther, Pyridin auftritt; beide haben 4 Hauptbanden in ungefähr gleicher Intensitätsverteilung. Für den sauren Typ mag Hp in normaler Salzsäure als Beispiel dienen (3). So charakteristisch gerade das saure Porphyrinspektrum ist, schwanken dennoch die Angaben über die Zahl seiner Banden, was auf verschiedene Farbstoffkonzentration zurückzuführen ist. Zwischen dem neutralen, bezw. alkalischen Spektrum und dem sauren kennt man



1. Hp in n/10 Kalilauge 23°
2. Hp in Alhohol (96%) 24°
3. Hp in n Salzsäure 28°
4. Hp in Essigsäure (50%) 100°

noch einen Zwischentyp, den sogen. „sauren Typ I" (4). Treibs (a) veröffentlichte 1929 Beobachtungen über zwei verschiedene Typen des sauren Porphyrinspektrums, die ineinander übergehen können; z. B. entsteht bei Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von salzsaurem Mesoporphyrin in Methylalkohol aus dem „sauren Typ I" der „saure Typ II", und umgekehrt bildet sich durch Erwärmen einer Lösung von Äp-Styphnat in Anisol aus dem sauren Typ II der saure Typ I. Treibs nimmt nun an, daß die Porphyrine befähigt seien, nicht nur die normalen Salze mit *zwei* Molekülen einer Säure zu bilden, sondern auch Salze mit *einem* Molekül, und deutet die erwähnten Erscheinungen als „Dissoziation" von disauren in mono-saure Salze; er bezeichnet daher das Spetrum der „di-sauren Salze" als „sauren Typ II", das der „mono-sauren" als „sauren Typ I". Das bekannte salzsaure Hp-Spektrum (3) entspricht also dem sauren Typ II, das Spektrum von Hp in 50%iger Essigsäure bei 100° (4) dem sauren Typ I. Die andersartige Auffassung von den hier wirkenden Ursachen, wie sie sich jetzt aus der Gesamtkenntnis ergibt, ist S. 14 ff. beschrieben.

Zum leichteren Verständnis der Zeichnungen sei bemerkt, daß die eingetragenen Höhen die nach dem Augenmaß abgeschätzten relativen Helligkeitsunterschiede der einzelnen Absorptionsstreifen e i n e s Spektrums darstellen sollen. Es lassen sich daher

nicht ohne weiteres verschiedene Zeichnungen nach der Intensität entsprechender Banden vergleichen. Wegen der besonderen Eigenschaften des menschlichen Auges gibt bekanntlich eine spektroskopisch gewonnene *qualitative* Absorptionskurve ein etwas anderes Bild als eine *quantitative*, z. B. was das Hervortreten schwacher Banden anlangt. Beim Aufsuchen von Feinheiten, die in der quantitativen Absorptionskurve wenig ausmachen, aber zur Unterscheidung von Spektren sehr wichtig sein können, ist die okulare Beobachtung überlegen. Ferner ist das von uns angewendete Verfahren das einzige, welches genügend schnell ein umfangreiches Material zu übersehen gestattet.

Vorversuche.

Einige der Vorversuche bestätigten bekannte Ergebnisse früherer Untersuchungen, wie: Wandern der Streifen nach Rot beim Erhitzen und bei stärkerer Konzentration eines sauren Lösungsmittels, wobei aber die verschiedenen Streifen sich nicht gleich stark verschieben. Farbumschlag einer Lösung von Hp in Salpetersäure. In Wasser löst sich Hp kolloidal; infolgedessen ist das Spektrum schwer abzulesen, doch gehört es offensichtlich zum neutral-alkalischen Typ. (Vgl. Treibs (c): „daß kolloidale Farbstofflösungen spektrale Abweichungen gegenüber echten Lösungen zeigen, ist bekannt.“) In einer Arbeit von Treibs und Wiedemann (d) findet sich die Bemerkung, daß das gewöhnlich im Laboratoriumsbetrieb verwendete destillierte Wasser sich als mehr oder weniger sauer erweise, wenn man es auf seine Wasserstoffionenkonzentration prüft. Zur Klärung der Frage, ob die Verwendung des destillierten Wassers unseres Laboratoriums für die vorliegende Arbeit genügend saubere Ergebnisse gewährleiste, wurde eine Lösung von Äp in 100%iger Propionsäure einmal mit unserem aqua dest. und einmal mit aqua bidest. gleichstark verdünnt. Die Ergebnisse waren identisch. Ein merkbarer Einfluß der Farbstoffkonzentration auf den Spektral-*Typ* ist in dem für uns in Betracht kommenden Bereich nicht wahrzunehmen; denn das Spektrum einer sehr blassen Lösung und das Spektrum derselben Lösung nach Zugabe von verhältnismäßig sehr viel Hp waren (bei entsprechender Wahl der Schichtdicken) so gut wie identisch.

I. Versuche mit Hämatoporphyrin.

1. Hp in normalen Fettsäuren.

Die Beobachtung von Hern Frese (e), daß Hp in Essigsäure beim Erhitzen eine qualitative Änderung des Spektrums zeigt, ließ den Wunsch wach werden, auch bei anderen Gliedern der Fettsäurereihe ähnliche Untersuchungen anzustellen. Antonie Szilárd (f) sieht bei entsprechenden Versuchen mit Hp-Dimethylester in der Reihe normaler Alkohole, daß mit steigendem Molekulargewicht die Absorptionsstreifen nach dem roten Spektralende verschoben werden. (Auch Günther (g) schreibt schon 1912, daß das Hp-Spetrum sehr veränderlich sei, u. a. auch nach der Art des Lösungsmittels und seinem Molekulargewicht.) Als verwandte Erscheinung zitiert Szilárd ein Ergebnis von Spring, der eine Reihe von sogen. farblosen organischen Lösungsmitteln in meterlanger Schichtdicke der spektroskopischen Prüfung unterwarf, und Absorptionsstreifen nachwies, die innerhalb einer homologen Reihe umso näher dem roten Ende liegen, je höher die C-Zahl der betr. Verbindung ist.

Das Spektrum von Hp in **Ameisensäure** verhält sich in allen Konzentrationen von 10 % an aufwärts, und zwar auch beim Erwärmen bis auf 100° wie Hp in Salzsäure. (5,6.) (Über ganz starke Verdünnungen weiter unten.) Die große Ähnlichkeit des Spektrums in Ameisensäure mit dem in einer mineralischen Säure spricht sich auch in einer Beobachtung von Szilárd aus: „Man hat den Eindruck, daß in Methyl- und Äthyl*formiat* bereits eine Annäherung an das saure Spektrum stattfindet.“

Die Beobachtungen bei Hp in **Essigsäure** (8, 9) decken sich mit denen von Frese (e): beim Erwärmen einer Lösung von Hp in 25%iger Essigsäure erscheint bei etwa 50—75° ein zweiter Gelbrotstreifen[3]), langwellig von und dicht neben dem schon vorhandenen, aber deutlich durch ein Minimum von ihm getrennt; also keine Verwechslung mit der Rotverschiebung beim Erwärmen! Gleichzeitig verblaßt der ursprüngliche Streifen beim Weiter-

---

[3]) Die Streifen zwischen etwa 5850 und 6100 werden als Gelbrotstreifen bezeichnet, um eine Verwechslung mit der fernen Rotbande zwischen 6100 und 6300 zu vermeiden.

erwärmen immer mehr bis zum völligen Verschwinden, außerdem treten auch Veränderungen in der Grünabsorption auf: der zweite Grünstreifen wird verwaschen und verschmilzt mit dem ersten, dafür tritt etwa zwischen 5200 und 5350 ein neuer Streifen auf. Diese Erscheinungen sind durch Abkühlen wieder rückgängig zu machen. (Entsprechende Beobachtungen machten Fischer und Schormüller (h) 1929 an Porphyrinen, die sie in Phthalsäurelösung zwischen Zimmertemperatur und 200° spektroskopisch untersuchten.) Dieses Verhalten zeigte eine Abhängigkeit von der Konzentration des Lösungsmittels insofern, als bei *höherer* Essigsäurekonzentration der zweite Gelbrotstreifen schon bei niedrigerer Temperatur auftritt, in Eisessig sogar schon bei Zimmertemperatur. (Zu diesen Versuchen wurden zwei verschiedene Arten Eisessig benützt: Kahlbaum „Eisessig“ und Kahlbaum „100 % Eisessig frei von höheren Homologen“. Es ergab sich dabei ein Unterschied: Hp in der erstgenannten Essigsäure zeigt, besonders nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator, noch den fernen Rotstreifen zwischen 6300 und 6200 (zumal beim Erhitzen, wobei das Spektrum überhaupt fast neutral wird), der in der „100 % Essigsäure frei von höheren Homologen“ auch nicht andeutungsweise zu sehen ist. Auf eine Anfrage antwortete die Firma Schering-Kahlbaum, der Unterschied der beiden Qualitäten bestehe darin, daß die „Essigsäure frei von höheren Homologen“ spurenhafte Beimengungen von Ameisensäure enthalte, während die Kahlbaumqualität auch davon frei sei. Dieser Unterschied kann bei der Empfindlichkeit des Spektrums gerade in diesem Bereich wohl in der oben erwähnten Richtung wirken.)

Bei den höheren Gliedern der Fettsäurereihe werden die Spektren immer schärfer. Die Löslichkeit ist verhältnismäßig gut. Der Farbton geht vom Blaurot in Ameisensäure über das Rosarot in Essigsäure in Scharlachrot und schließlich ins Bräunlich über.

In 100%iger **Propionsäure** (11) ist ein Spektrum zu sehen, in dem der ferne Rotstreifen sehr deutlich auftritt. Ob der Gelbrotstreifen zwischen 5925 und 6050 als erster oder als zweiter Gelbrotstreifen anzusprechen sei, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden; jedenfalls tritt beim Erwärmen kein neuer Streifen auf, es kommt nur zu einem Wandern nach Langwellig; es dürfte sich also wohl um den langwelligen Streifen handeln. In 50 %iger Propionsäure sind schon bei Zimmertemperatur beide Gelbrotstreifen vorhanden, beim Erwärmen verschwindet der kürzerwellige schon bei 65°. Stärker verdünnte, etwa 20 %ige Propionsäure zeigt dagegen (bei 0°) ausgesprochen den „sauren Typ II“.

In 50%iger **Buttersäure** sind bei 0° die beiden Gelbrotstreifen ungefähr gleich stark, der kürzerwellige verschwindet

schon bei 50°, bis auf eine ganz leichte Vorbeschattung, bei 100° kommt der ferne Rotstreifen zwischen 6320 und 6220 schon zum Vorschein. In 100%iger Buttersäure haben wir ein ähnliches Spektrum wie in 100%iger Propionsäure. Beim Erwärmen ebenfalls Wandern nach Langwellig. Etwas auffällig verändern sich die kurzwelligen Streifen: beim Erwärmen auf 100° gewinnen sie stark an Intensität, die sie auch nach dem Abkühlen beibehalten, so daß der kürzestwellige Streifen jetzt der dunkelste ist.

Valeriansäure mischt sich kaum mehr mit wenig Wasser. Eine Lösung, die wohl eine Spur Wasser gelöst enthält, zeigt ein Spektrum ähnlich wie 100%ige Buttersäure, nur liegt der Gelbrotstreifen längerwellig als dort. 100%ige Valeriansäure läßt (bei —9°) ein eigentümliches Spektrum erkennen: der Gelbrotstreifen liegt hier wieder zwischen 5900 und 6000, dagegen ist zwischen 5400 und 5650 keine Absorption festzustellen.

100%ige **Capronsäure** gibt ein ganz ähnliches Spektrum wie 100%ige Valeriansäure (neutraler Typ!).

100%ige **Caprylsäure** zeigt ein ähnliches Spektrum (12), doch liegt der sehr schwache Gelbrotstreifen etwas kürzerwellig, und zwischen 5500 und 5650 ist ein deutlicher Vorstreifen zu sehen. Beim Erwärmen nur Wandern nach Rot.

Mit **Palmitinsäure** war die Untersuchung wegen der Schwerlöslichkeit der Säure etwas schwieriger. In geschmolzener Palmitinsäure (Schmelzpunkt bei 62,6°) löst sich etwas Hp. Das Spektrum ist für die schwache Lösung erstaunlich stark. (Vgl. Günther (i): „Übrigens ist es auffallend, daß manche relativ schwach rot gefärbte Hp-Lösungen ein unverhältnismäßig starkes Spektrum geben.“) Das Spektrum ist deutlich neutral, ein Gelbrotstreifen ist überhaupt nicht zu sehen. In einer alkoholischen Palmitinsäurelösung tritt er ganz schwach auf, doch ist dabei auch der Gelbgrünstreifen verändert (was aber nach einem Vergleich mit dem alkoholischen Hp-Spektrum nicht nur von einer Überlagerung mit dem alkoholischen Hp-Spektrum herrühren kann).

In **Essigsäureanhydrid** (13, 14, 15) löst sich Hp gut, wenn auch langsam. Das Spektrum ist neutral und ähnelt dem in Capron- und Caprylsäure, nur sind alle Streifen etwas nach Kurzwellig verschoben, am deutlichsten der langwellige. Das Spektrum ändert sich sehr leicht bei Zugabe von nur wenig Wasser: das Intensitätsverhältnis von Rotstreifen und Gelbrotstreifen wird gerade umgekehrt, außerdem verschiebt sich die Intensität der Grünstreifen: der längstwellige wird am dunkelsten, der kürzestwellige am hellsten (bes. bei Zugabe von mehr Wasser). Verdünnt man stärker, etwa auf 50 %, so tritt ein saures Spektrum auf. Bei Zimmertemperatur sind dann die beiden Gelbrotstreifen zu sehen,

beim Erwärmen verschwindet der kurzwellige, zugleich treten die typischen Veränderungen im Grün auf. Nach der Trocknung im Vakuumexsikkator erschien der Gelbrotstreifen etwas verschmälert und nach Kurzwellig verlagert, der ferne Rotstreifen vertieft, und auch im Gelbgrünstreifen war eine geringe Verschiebung eingetreten. Eine Besonderheit des Anhydrids: schüttelt man eine Hp-Anhydridlösung mit der gleichen Menge Wasser, so setzen sich die beiden Schichten bald wieder voneinander ab: unten die farbige Lösung (das Spektrum ist intensiver geworden!), oben das farblose Wasser. Dieser Vorgang läßt sich zwei- bis dreimal wiederholen, und jedesmal ist das Spektrum mehr verändert, ohne daß die Schichtdicke des Wassers sich merklich verringert hätte. Bei nochmaligem Schütteln entsteht plötzlich eine homogene Lösung, mit einem etwa der Verdünnung entsprechend schwächeren Spektrum von noch deutlich neutralem Typ. Nach etwa 24 Stunden ist die Lösung noch ebenso homogen und klar, aber jetzt ist ein Spektrum mit zwei Gelbrotstreifen zu sehen. Der ganze Vorgang dürfte durch die Bildung von Essigsäure verursacht sein. Getrocknetes Anhydrid zeigt beim Erhitzen nur ganz geringes Wandern nach Langwellig. Anhydrid mit geringem Wassergehalt wird beim Erhitzen anscheinend getrocknet, wenigstens gehen die Veränderungen eben in dieser Richtung: Vertiefung des fernen Rotstreifens, Schmäler- und Schwächerwerden des Gelbrotstreifens, Verschmälerung des Gelbgrünstreifens.

2. Hämatoporphyrin in einigen anderen Säuren.

Hp löst sich in einer (bei Zimmertemperatur gesättigten) **Oxalsäure**lösung (16) mit saurem Spektrum (Typ II), das sich ohne qualitative Änderung beim Erhitzen nach Langwellig verschiebt.

In 2n **Weinsäure** (18) verhält sich Hp ganz ähnlich.

In **Milchsäure** löst sich Hp gut. Mit Milchsäure vom spez. Gewicht 1,16 ergibt sich ein Spektrum vom sauren Typ II (20). Auf das doppelte mit Wasser verdünnt, zeigt sich bei Zimmertemperatur ebenfalls der saure Typ II, beim Erhitzen erscheint außer der gewöhnlichen Rotverschiebung allmählich der 2. Gelbrotstreifen. Bei 100° besteht ungefähr Gleichheit der beiden Gelbrotstreifen, mit entsprechender Veränderung im Grün.

Versuche mit Hp in **Malein-** und **Fumarsäure** sollten zeigen, ob die Cis- und Transform der gleichen Formel durch eine Verschiedenheit des Hp-Spektrums nachweisbar wären. Die Hauptschwierigkeit bei diesem Versuch lag schon in der so außerordentlich verschiedenen Löslichkeit der beiden Säuren selbst. Um gleiche Bedingungen zu schaffen, mußten etwa 0,5%ige Säure-

lösungen hergestellt werden, und selbst da löste sich die Fumarsäure noch nicht völlig. Außerdem löst sich das Hp in den beiden Säuren verschieden gut, in Maleinsäure besser als in Fumarsäure. Daß so niedrige Säurekonzentrationen aber überhaupt kein eindeutiges Bild geben können, davon noch weiter unten! Trotz allem läßt sich sagen, daß die Spektren der beiden etwa 0,5%igen Lösungen bei Zimmertemperatur und 11 cm Schichtdicke (Balyrohr) nicht voneinander zu unterscheiden sind. Sie sind beide deutlich sauer, sogar vom Typ II.

Hp löst sich in gesättigter **Salicylsäure**lösung nur sehr wenig. Die Lösung ist trüb, das Spektrum sehr schwach, jedoch lassen sich bei Zimmertemperatur die Hauptstreifen des sauren Spektrums erkennen. Bei 100° ist das Spektrum verändert, ob aber zum sauren Typ I oder zum Neutraltyp läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Um eine bleibende Veränderung handelt es sich jedenfalls nicht.

3. Hämatoporphyrin in Natron- und Kalilauge.

In **Natronlauge** löst sich Hp schlecht. Das Spektrum ist zwar deutlich alkalisch, aber sehr schwach. Das entspricht der Beobachtung Günthers (i), daß bei gleicher Konzentration das Spektrum der salzsauren Lösung beträchtlich intensiver ist als der alkalischen.

In **Kalilauge** löst sich dagegen Hp sehr gut, bes. in n/10 Kalilauge (29), was ja auch in der Literatur öfters angegeben ist. Beim Erhitzen werden alle Streifen etwas breiter, der kurzwellige Grünstreifen bedeutend intensiver und die Streifen wandern im ganzen auffälligerweise eher etwas nach *Kurz*wellig. In der gleichen Richtung liegt die Feststellung von Garrod (zitiert nach Günther (i)), daß die Absorptionsspektren des Hp mit zunehmender Konzentration der Lauge nach dem blauen Spektralende verschoben werden. Allerdings widersprach ihm Kajdi (b), der genau wie bei der Säure Rotverschiebung fand. Wir konnten in dem Bereich von n/10 Kalilauge und n Kalilauge keinen Einfluß auf das Spektrum wahrnehmen. Daß beim Erhitzen alkalischer Lösungen die Streifen sehr verwaschen werden, beschreibt auch Schormüller (h). Und auch Günther (i) bringt die Veränderung des Hp bei Belichtung von alkalischen Lösungen mit der Wärmewirkung in Zusammenhang.

4. Hämatoporphyrin in Säuren verschiedener Konzentration.

Wie schon verschiedene Forscher feststellten, übt die Konzentration des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum von Hp einen großen Einfluß aus. So ergab z. B. Hp in 0,1%iger Salz-

säure eine Verschiebung des ersten bis dritten Streifens um etwa 60 Å nach Kurzwellig gegenüber dem Spektrum in 25%iger Salzsäure. (Zitiert nach Müller (k).[4])

Die Beobachtung, daß Hp in Eisessig ein qualitativ anderes Spektrum zeigt als in verdünnter Essigsäure, wurde Veranlassung, Spektren von Hp in den verschiedensten Säurekonzentrationen zu untersuchen. *Dabei zeigte sich, daß selbst in den stärksten Mineralsäuren bei entsprechender Verdünnung der saure Typ I zu erzwingen ist,* und zwar muß die Verdünnung umso größer sein, je stärker die Säure ist.

In **n/100 Salzsäure** (23, 24) gibt Hp bei Zimmertemperatur noch ein ausschließlich saures Spektrum (Typ II), in der Hitze erscheint aber bereits der zweite Gelbrotstreifen. In *n/300* Salzsäure (25, 26) ist schon bei 0° andeutungsweise der zweite Gelbrotstreifen zu sehen, beim Erhitzen wird er intensiver, während der erste fast völlig verschwindet. Bei noch größerer Verdünnung der Salzsäure wird das Hp schlecht löslich, so daß genaue Ablesungen sehr erschwert oder ganz unmöglich gemacht werden.

n/50 Schwefelsäure (27) weist bei Zimmertemperatur noch den sauren Typ II auf, **n/100** zeigt deutlich, wenn auch blaß, den zweiten Gelbrotstreifen, **n/200** (28) zeigt ihn bereits stärker, doch überwiegt der langwellige noch durchaus.

In **n/20 Salpetersäure** ist in der Kälte ein Spektrum vom sauren Typ II zu sehen, bei 100° sind der ursprüngliche und der neue Streifen etwa gleich stark. In **n/40** Salpetersäure tritt der zweite Gelbrotstreifen schon in der Kälte, allerdings schwach, auf.

In **5%iger Ameisensäure** zeigt Hp in der Kälte den sauren Typ II, bei 100° ist der neu dazugekommene Gelbrotstreifen ganz deutlich, aber noch schwächer als der ursprüngliche. (Beim Abkühlen bleibt der neue Streifen spurweise zurück!) In *½%iger* Ameisensäure (7) bestehen schon bei 0° beide Gelbrotstreifen nebeneinander, doch ist der längerwellige noch bedeutend blasser. Bei 100° ist der kürzerwellige so gut wie verschwunden.

Gibt man zu **98%iger Essigsäure** langsam Wasser, so verändert sich das Hp-Spektrum folgendermaßen: der langwellige Gelbrotstreifen verschwindet allmählich (etwa bei **75%** Essigsäure) und der dunkle Grünstreifen rückt beträchtlich nach Kurzwellig weiter, es erscheint also der saure Typ II. In **6%** kommt in dem sehr verwaschenen Spektrum der langwellige Gelbrotstreifen wieder deutlich, aber ganz blaß hervor.

---

[4]) Auch Schumm (t), S. 261.

Verdünnt man **Propionsäure** allmählich mit Wasser, so bildet sich auch hier langsam der saure Typ II heraus. Bei ungefähr **20%** ist der langweilige Gelbrotstreifen verschwunden, bei **10%** erscheint er allmählich wieder, bis er bei etwa **3%** fast gleich stark ist wie der kurzwellige.

Die höheren Glieder der Fettsäurereihe eignen sich wegen ihrer beschränkten Mischbarkeit mit Wasser nicht für diese Untersuchungen.

Gesättigte **Oxalsäurelösung** mit Wasser auf das *10fache* verdünnt zeigt noch eindeutig den sauren Typ II. In *nochmals 10facher* Verdünnung ist der langwellige Gelbrotstreifen angedeutet. Diese Lösung nochmals aufs doppelte verdünnt (17) zeigt bei Zimmertemperatur beide Gelbrotstreifen, aber den ersten überwiegend; dagegen ist er bei 100° vollständig verschwunden.

Mit **Weinsäure** wurde ein entsprechender Versuch nur qualitativ angestellt (19), doch ging schon daraus hervor, daß man starke Verdünnungen anwenden muß, bis der langwellige Gelbrotstreifen erscheint.

In *10facher* Verdünnung der vorhandenen **Milchsäure** (s = 1,16) zeigt Hp zwei Gelbrotstreifen (21), doch ist der langwellige noch bedeutend schwächer.

5. Hämatoporphyrin in gemischten Säuren.

Gibt man zu einer Lösung von Hp in **Essigsäure,** welche die beiden Gelbrotstreifen nebeneinander oder den langwelligen allein zeigt, Salzsäure, so verändert sich das Spektrum augenblicklich, es bildet sich zum Typ II um. Man braucht dazu sehr wenig Salzsäure (9, 10). Will man dann durch Zugabe von Eisessig wieder den sauren Typ I hervorrufen, so ist man eher an den Grenzen der genauen Ablesbarkeit (infolge der Verdünnung) als am Umschlag des Spektrums. Der Umschlag läßt sich auch durch Zugabe irgendeiner anderen Säure, die mit Hp den sauren Typ II ergibt, erzielen, z. B. mit Ameisensäure, doch braucht man hiervon bedeutend mehr; bei einer Lösung von Hp in 4 ccm 25%iger Essigsäure bei 100° ist nach Zugabe von 1,3 ccm 50%iger Ameisensäure der langwellige Gelbrotstreifen noch nicht ganz verschwunden.

Gibt man zu Hp-Essigsäure mit dem Typ II Natriumacetat, so bewirkt dies eine Annäherung an den Typ I.

Bei 100° zeigt eine **Milchsäure** mittlerer Konzentration die beiden Gelbrotstreifen etwa von gleicher Intensität. Gibt man nun einerseits Eisessig dazu, anderseits Salzsäure, so bleibt im

ersten Fall nur der langwellige Gelbrotstreifen übrig, während im zweiten Fall gerade dieser verschwindet.

Um bei einer Lösung von Hp in 3 ccm 6%iger **Ameisensäure** bei 100° den langwelligen Gelbrotstreifen hervorzurufen, braucht man 1 ccm Eisessig. Der neue Streifen ist dann sogar schon intensiver als der erste.

Den gleichen Erfolg erzielt man bei 4 ccm 2n **Weinsäure** erst bei Zugabe von 3 ccm Eisessig.

Um bei 4 ccm einer 50%igen **Propionsäure** von 100° den sauren Typ I in den sauren Typ II zu verwandeln, braucht man 0,7 ccm n Salzsäure.

6. Zur Deutung.

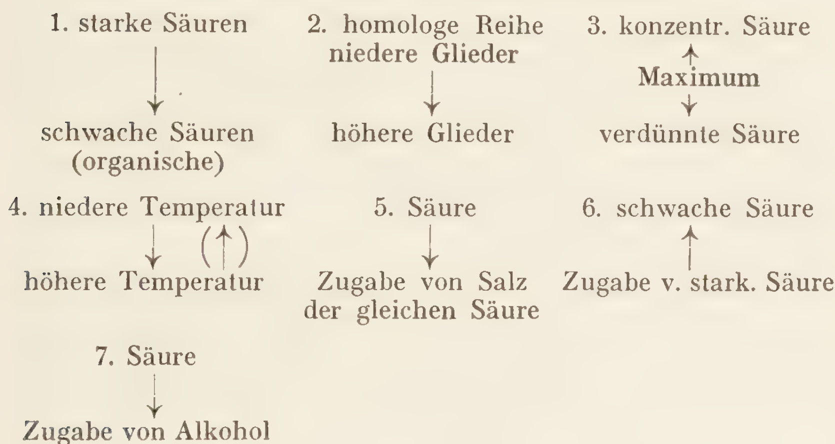
Über Porphyrinfluoreszenz wurden in dieser Arbeit keine Untersuchungen angestellt; (vgl. die Arbeiten von Frese und Klaus); doch gliedern sich unsere Ergebnisse sehr gut in die allgemeinen Erkenntnisse ein, die Fink und Hoerburger (m) hauptsächlich durch Fluoreszenzuntersuchungen gewonnen haben. Sie fanden, daß die Fluoreszenzintensität der verschiedenen Porphyrine nicht nur von der Konstitution des Porphyrins, sondern auch weitgehend vom pH des Lösungsmittels abhängig ist. Eine ganz ähnliche Abhängigkeit besteht auch für die Dissoziation, Löslichkeit, Adsorbierbarkeit der Porphyrine, für die Emissionsspektren und — was im Rahmen dieser Arbeit von besonderer Bedeutung ist — auch für die Absorptionsspektren. Fink und Hoerburger fassen die Porphyrine als Ampholyte auf, deren Kationen verantwortlich sind u. a. für den sauren Typ der Absorptionsspektren und die violettstichige Färbung wässriger saurer bis stark saurer Porphyrinlösungen. Das Porphyrin-Anion dagegen verursacht den alkalischen Typ der Absorptionsspektren und die mehr rotstichige Färbung wässriger Porphyrinlösungen von sehr schwach saurer, neutraler und alkalischer Reaktion. (Auch Dhéré und Sobolewski stellten fest, daß Hp in wässriger und verdünnter Sodalösung elektronegativ, in verdünnter Essigsäure elektropositiv ist.)

Der isoelektrische Punkt (für Hp bei pH 4,4) ist charakterisiert — außer durch das Minimum der Löslichkeit und Maximum der Adsorbierbarkeit (in diesem Bereich sind oft nur kolloidale Lösungen möglich, die leicht ausflocken) — durch Übergangsspektren: „Es existieren neben den Spektraltypen in sauren und alkalischen Lösungen alle Zwischenformen des Übergangs." Hoerburger (o) bringt in seiner Dissertation solche Übergangsspektren von Isouroporphyrin II in wässrigen Pufferlösungen vom pH 0,34 bis ungefähr pH 13.

In den folgenden Abschnitten werden wir unsere Spektralbeobachtungen in Beziehung zum pH der verschiedenen Lösungsmittel besprechen. Wir finden dabei, daß die Wasserstoffionenkonzentration bestimmend ist für das Auftreten und die Stärke der einzelnen Spektraltypen.[5]) Es besteht also vollkommene Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hoerburger.

Da wir drei verschiedene Spektren zu unterscheiden haben, ist das Hämatoporphyrin also als Indikator mit zwei Umschlagspunkten aufzufassen.

Es lassen sich etwa folgende Reihen aufstellen:



Die Pfeile deuten die Richtung vom niederen zum höheren pH an und zugleich bezeichnen sie auch die Reihe: saurer Typ II → saurer Typ I → Neutraltyp.

ad 1) Es zeigen die starken (besonders die mineralischen) Säuren den sauren Typ II, die schwachen (organischen) Säuren den sauren Typ I oder gar den Neutraltyp. Dabei ist die Stärke der Säure bestimmt durch die Wasserstoffionenkonzentration.

ad 2) Für die Fettsäurereihe gelten folgende Dissoziationskonstanten:

---

[5]) Die Anschauung von Treibs, daß die Unterschiede der verschiedenen Spektraltypen bei den Porphyrinen auf die verschiedene Anzahl der Säure-Moleküle zurückzuführen sei, mit denen sich das Porphyrin zusammenlagert, ist damit unwahrscheinlich geworden. Der jetzt mögliche Überblick über die Absorptionsspektren bedeutet gegen die bisherige Kenntnis einen wesentlichen Fortschritt. Vgl. hierzu auch Hellström (w), S. 356.

25°	Ameisensäure	$2{,}14 \times 10^{-4}$
	Essigsäure	$1{,}86 \times 10^{-5}$
	Propionsäure	$1{,}4 \times 10^{-5}$
	Buttersäure	$1{,}6 \times 10^{-5}$
	Valeriansäure	$1{,}56 \times 10^{-5}$
	Capronsäure	$1{,}46 \times 10^{-5}$
	Caprylsäure	$1{,}44 \times 10^{-5}$ (vgl. Otten (q))

Es gelten weiterhin für

Fumarsäure 1. Stufe	1×10^{-3}
Maleinsäure	$1{,}5 \times 10^{-2}$
Milchsäure	$1{,}4 \times 10^{-4}$
Oxalsäure 1. Stufe	4×10^{-4}.

Diese Werte sind allerdings für große Verdünnungen gemessen und geben natürlich für unsere meist konzentrierten Säuren kein ganz sicheres Maß, vielleicht auch nicht in der Reihenfolge. Doch genügen sie z. B. zur Erklärung der Tatsache, daß Ameisensäure den Typ II gibt, daß Essigsäure schon mehr zum Typ I neigt, und daß die höheren Glieder der Fettsäurereihe fast nur mehr den neutralen Typ zeigen.

ad 3) Die einzelnen Säuren haben bei einer bestimmten Verdünnung ihr Maximum der Leitfähigkeit, die bei stärkerer *und* schwächerer Verdünnung abnimmt, z. B. ist die Leitfähigkeit von Ameisensäure am größten bei 29,8 Gewichtsprozent des wasserfreien Elektrolyten in 100% der Lösung, von Essigsäure bei 15%, von Propionsäure bei 11%. Das dürfte eine genügende Erklärung dafür sein, daß gerade bei den mittleren Gliedern der Fettsäurereihe das Spektrum bei zunehmender Verdünnung erst vom Typ I in den Typ II übergeht und dann wieder rückwärts.

ad 4) Die Temperatur hat Einfluß auf die Dissoziation und damit auch auf die Stärke der Säuren. Doch verhalten sich die einzelnen Säuren nicht gleich. Bei den mineralischen Säuren z. B. wird die Dissoziation bei steigender Temperatur geringer, Essigsäure hat einen Umschlagspunkt bei 22°, unterhalb dessen die Dissoziation beim Erwärmen zunimmt, oberhalb dessen sie dagegen abnimmt und zwar so bedeutend, daß schon bei 50° die gleiche Dissoziation wieder vorhanden ist wie bei 0°. Als Folge davon nimmt denn auch bei höherer Temperatur in Essigsäure die Neigung zum Typ I stark zu.

ad 5) Gibt man zu einer Säure Salz der gleichen Säure, so wird die Wasserstoffionenkonzentration zurückgedrängt. Dementsprechend tritt bei Zugabe von Natriumacetat zu Essigsäure eine Annäherung des Hp-Spektrums an den sauren Typ I auf.

ad 6) Gibt man zu einer sehr schwachen Säure eine starke Säure zu, so kommt es natürlich in dem Gemisch zu einer höheren Wasserstoffionenkonzentration; daher schlägt der saure Typ I z. B. bei 50%iger Essigsäure und 100° nach Zugabe von Salzsäure in den sauren Typ II um.

ad 7) Der Zusatz bedeutender Mengen Alkohol bedingt eine Verschiebung der Dissoziationsverhältnisse im Sinn einer Abnahme der H-Ionen; entsprechend verschiebt sich das Spektrum vom sauren Typ II zum sauren Typ I und schließlich zum Neutraltyp. (Diesen Versuch haben wir nur mit Äp angestellt.)

Daß im isoelektrischen Punkt nur kolloidale Porphyrinlösungen möglich sind, gilt nur für wässrige Lösungen, wie ja auch Fink und Hoerburger an wässrigen Pufferlösungen ihre Erkenntnisse gewannen. Das Lösungsvermögen sonstiger Flüssigkeiten kann viel größer sein[6]); es sind hierfür noch andere Ursachen als die elektrolytische Dissoziation bestimmend. Dabei ist ein besonderer und eigentümlicher Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf das Spektrum von Hp, außerhalb der Wasserstoffionenkonzentration, wohl denkbar, aber noch nicht genau bekannt. Jedenfalls wirkt er erst in zweiter Linie.

Daß die Temperatur an sich auf den Spektraltyp, bezw. auf die Dissoziation des Porphyrins, einen Einfluß ausübt, ist zunächst nicht nötig anzunehmen.

---

[6]) Beispiele hierfür sind im folgenden angegeben (Ätioporphyrin, 1 Absatz).

II. Versuche mit Ätioporphyrin.

1. Ätioporphyrin in normalen Fettsäuren.

Wie bereits erwähnt, löst sich dieser Farbstoff bedeutend schlechter als Hp.

In 100%iger **Ameisensäure** (30) löst sich Äp gut, mit saurem Spektrum (Typ II), das sich in Verdünnungen bis zu 50%iger Ameisensäure (31) nicht ändert. Verdünnt man stärker, bis zu 20 bzw. 10 %, so hindert die auftretende starke Trübung eine einigermaßen genaue Ablesung. Man kann aber doch erkennen, daß das Spektrum ganz anders geworden ist. Gibt man zu einer Lösung von Äp in 100%iger Ameisensäure Alkohol hinzu (wobei zur Gleichhaltung der Farbstoffkonzentration eine Äp - Alkohollösung verwendet wurde), so läßt sich der allmähliche Übergang vom sauren Typ II über alle möglichen Zwischenstufen zum neutralen Spektrum sehr schön verfolgen. Ähnlich hat Niemann (r) den lange bekannten Übergang des neutral-alkalischen Porphyrinspektrums einer Ätherlösung in das saure Spektrum bei steigender Zugabe von Eisessig spektrophotometrisch gemessen und dabei gefunden, daß geringer Gehalt an Eisessig kaum eine Veränderung des neutral-alkalischen Spektrums und der Intensität der Absorptionsbanden zur Folge hat, und daß erst bei einem Gehalt von 50 % Eisessig sich eine merkliche Änderung einstellt: es bildet sich das saure Spektrum aus. Hierzu passen die Beobachtungen von Kajdi (b): die Wasserstoffionenkonzentration hat auch auf das voll ausgebildete saure Porphyrinspektrum noch einen Einfluß, indem die Absorptionsbanden ihre Lage in Abhängigkeit von der Säurekonzentration verändern (diese bekannte Veränderung wurde schon S. 6 erwähnt); diese Änderung bleibt in sauren Lösungen mit mehr als 50 % Alkohol aus; dabei bleibt aber das saure Spektrum selbst erhalten, auch wenn die Salzsäurekonzentration auf 1 % sinkt.

In verdünnter **Essigsäure** löst sich Äp äußerst schlecht, auch in Eisessig (32) löst es sich nur langsam, am besten noch beim Erwärmen. Schon bei Zimmertemperatur zeigt sich darin der langwellige Gelbrotstreifen, wenn auch blasser als der kurzwellige. Außerdem ist das Spektrum gegenüber dem des Hp im ganzen

etwas nach Kurzwellig verschoben, wie auch bei den anderen Äp-Lösungen. Beim Erhitzen wird der langwellige Gelbrotstreifen bald ebenso stark wie der kurzwellige, der allmählich fast völlig verschwindet. Gleichzeitig treten im Grün die charakteristischen Veränderungen auf.

In 100%iger **Propionsäure** (33) löst sich Äp nur langsam und in geringer Konzentration. Das Spektrum zeigt Neutraltyp. Erwärmen bedingt nur eine Verschiebung nach Langwellig.

In 100%iger **Buttersäure** löst sich Äp wieder nur zu einer verhältnismäßig schwachen Lösung. Das Spektrum ist nicht sehr schön scharf, im übrigen besteht in jeder Beziehung größte Ähnlichkeit mit der Propionsäure.

Auch über **Valerian-** und **Capronsäure** läßt sich nichts besonderes sagen. Verdünnungen mit Wasser sind wegen der geringen Mischbarkeit nicht mehr möglich.

Äp löst sich in 100%iger **Caprylsäure** (34) nur zu einer ganz schwach gefärbten Lösung mit sehr wenig intensivem Spektrum, das sich aber weitgehend mit dem vorigen deckt.

Erhitzt man Äp mit **Palmitinsäure,** so schmilzt die Palmitinsäure und das Äp löst sich dabei gut auf. Das Spektrum ist sehr kräftig, den eben beschriebenen wiederum sehr ähnlich, nur entsprechend der höheren Temperatur nach Langwellig verschoben. Zusatz von Alkohol, bzw. einer alkoholischen Palmitinsäurelösung, ergibt kein anderes Spektrum.

In **Essigsäureanhydrid** löst sich Äp langsam und nur wenig. Dabei zeigt aber die verhältnismäßig blasse Lösung ein auffallend intensives Spektrum von neutralem Typ. Beim Erhitzen wandern die Streifen nach Langwellig, sonst treten keine Änderungen auf. Bei Wasserzugabe ereignet sich etwas ähnliches wie bei der entsprechenden Hp-Lösung: überschichtet man, so bleibt das Wasser völlig farblos mit scharfer Grenze über dem Anhydrid stehen. Das Spektrum ist dabei unverändert. Schüttelt man gut, so kommt zuerst eine Art Emulsion zustande, die sich aber beim Stehen bald wieder trennt in eine farblose wässrige Schicht oben und die farbige Anhydridlösung unten, mit verändertem Spektrum (durch geringe Wasseraufnahme): der ferne Rotstreifen wird schwächer; der Gelbrotstreifen (nur einer!), der vorher nur andeutungsweise vorhanden war, wird stärker und überwiegt allmählich. Die Intensität der übrigen Streifen wird gerade umgekehrt: der zuvor schwächste Gelbgrünstreifen wird jetzt der stärkste, der vorher stärkste blauviolette wird jetzt der schwächste. Dies entwickelt sich allmählich bei mehrmaligem Aufschütteln, bis schließlich auch hier sich plötzlich aus den beiden Schichten eine homogene

Lösung bildet. Dabei ist der ferne Rotstreifen schon ganz verschwunden. Nach 15—16stündigem Stehen hat sich das Spektrum nochmals verändert: aus dem sauren Typ I ist nun eindeutig der saure Typ II entstanden, wohl auch hier infolge allmählicher Bildung von Essigsäure.

2. Ätioporphyrin in einigen anderen Säuren.

Äp löst sich in den meisten der bei den entsprechenden Versuchen mit Hp verwendeten Säuren überhaupt nicht, nämlich in: Oxalsäure, Weinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Salicylsäure.

In verdünnter **Milchsäure** löst sich Äp nur sehr schlecht. Das Spektrum ist dementsprechend, aber deutlich vom sauren Typ II. Beim Erhitzen wird das Spektrum eher schlechter als besser, aber man kann deutlich erkennen, daß es jetzt der saure Typ I ist. Nach mehrtägigem Stehen hat das Spektrum etwas an Intensität gewonnen.

3. Ätioporphyrin in Natron- und Kalilauge.

In den beiden Laugen löst sich Äp überhaupt nicht, nicht einmal in n/10 Kalilauge.

4. Ätioporphyrin in Säuren verschiedener Konzentration.

Auch diese Untersuchungen scheiterten fast gänzlich an der Schwerlöslichkeit des Farbstoffes.

Selbst in **Salzsäure** löst er sich nur schlecht, sowohl in starken wie in schwachen Konzentrationen. Sogar in etwa 36%iger Salzsäure löst er sich nur mäßig, doch läßt sich wenigstens der saure Typ II erkennen.

Äp zeigt in 65%iger **Salpetersäure** erst ein schön differenziertes Spektrum, das sich jedoch so schnell verändert, daß man es kaum ablesen, geschweige aufzeichnen kann. (Es besteht also hier ein Gegensatz zum Hp, das erst beim längeren Stehen oder bei Erhitzung diesen Umschlag gibt. Vgl. Frese (e) und Thiele (x). Es handelt sich bei diesem Vorgang offenbar um irreversible intramolekulare Umsetzungen, vgl. Fischer und Treibs (p): „Löst man Äp in starker Salpetersäure, so bildet sich eine grüne Lösung, aus der das Äp nicht mehr unverändert zurückgewonnen werden kann."

Gibt man zu einer **Äp-Eisessiglösung** Wasser, so ändert sich das Spektrum folgendermaßen: der zweite Gelbrotstreifen verschwindet und der erste rückt immer weiter nach Kurzwellig; geringere Veränderung auch im Grünblau. Bei stärkerer Verdünnung wird die Lösung immer blasser, auch wenn sich ungelöstes

Äp darin befindet. Erwärmt man eine 22%ige Lösung auch nur wenig, so ändert sich das Spektrum völlig, wird aber sehr schwer ablesbar. Es treten dann auch bei weiterer Verdünnung keine Veränderungen mehr auf, die Lösung wird nur blasser. Man kann das Wasser auch überschichten. Es geht dann offensichtlich ein Teil des Wassers in den Eisessig zu einer homogenen Lösung über. Darüber steht eine ziemlich scharf begrenzte Schicht: hell, bräunlich, trüb, besonders in der Aufsicht. Man kann auch darüber nochmals Wasser schichten. Das Spektrum der unteren Schicht unterscheidet sich dabei nicht wesentlich von dem der oberen, aber beide sind gänzlich verschieden vom ursprünglichen: der langwellige Gelbrotstreifen ist verschwunden, dafür ist der ferne Rotstreifen sehr deutlich erschienen, welcher allerdings nach einem sehr geringen Minimum in die langwellige Endabsorption übergeht.

Verdünnt man eine Lösung von Äp in **Propionsäure** mit Wasser ganz allmählich auf 50 %, so verändert sich das Spektrum: der kräftige Rotstreifen bei ungefähr 6200 verschwindet, der Gelbrotstreifen bei etwa 5950 teilt sich in zwei auf, und die kürzerwelligen Streifen drängen sich nach Langwellig zusammen. Die Veränderungen sind weniger weitgehend, wenn man sehr rasch verdünnt.

5. Ätioporphyrin in gemischten Säuren.

Das Spektrum von Äp in **Eisessig** (saurer Typ I) reagiert sehr leicht auf Zugabe von Salzsäure: gibt man zu 4 ccm Eisessig bei 100° 0,1 ccm n/5 Salzsäure, so ist der Umschlag zum sauren Typ II bereits vollkommen beendet. Dabei tritt auch noch eine kräftige Farbvertiefung ein, wenn noch Spuren ungelösten Äp vorhanden waren.

6. Zur Deutung.

Im allgemeinen sind die gleichen Gesichtspunkte maßgebend wie bei Hp. Auch beim Äp hängt der Spektraltyp vom pH des Lösungsmittels ab und gelten die für Hp aufgestellten Reihen.

Für Äp gibt es keinen eigentlichen isoelektrischen Punkt, da es keine Carboxylgruppe enthält. Dementsprechend zeigt die Fluoreszenzkurve (s. Hoerburger [o]) auch nur einen Ast, und zwar den sauren. Folgerichtig kann man beim Äp auch nicht von einem „alkalischen Spektrum" sprechen. Da der „isoelektrische Punkt" von Äp beim pH 2,7, also noch weiter im Sauren liegt als der vom Hp, ist die größere Neigung zur Bildung des neutralen Spektrums, wie sie unsere Untersuchungen zeigten, durchaus verständlich.

Die Wasserstoffionenkonzentration spielt natürlich auch für andere Porphyrine eine entscheidende Rolle und wurde z. B. in ihrer Bedeutung für die Koproporphyrie der Hefe von Fink (n) genau untersucht. Er fand auch hier „ein merkwürdiges Zwitterspektrum" beim pH 4. aus dem sich mit steigendem pH Spektren vom alkalischen Typ. mit fallendem pH Spektren vom sauren Typ entwickeln. wobei er die wachsende Differenzierung der Spektralerscheinungen nach beiden Seiten vom isoelektrischen Punkt durch Zunahme der Ionisation des Porphyrins erklärt. das im ersten Fall als Anion. im letzteren als Kation in der Lösung dissoziiert ist. während es im isoelektrischen Punkt in elektrisch neutralem Zustand vorliegt.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung von Hp in verschiedenen Lösungsmitteln ergab:

1. in starken Säuren zeigt sich ein Spektrum vom „sauren Typ II" (Benennung nach Treibs). In schwachen Säuren, bzw. in sehr verdünnten starken Säuren (also bei erheblich verminderter Wasserstoffionenkonzentration) zeigt sich der „saure Typ I". Durch entsprechende Verdünnung kann man bei jeder Säure den Typ I erzwingen, wenn auch unter Umständen die Grenze der Ablesbarkeit eher erreicht ist als der Umschlag des Spektrums. Es ergibt sich daraus die dringende Forderung bei Angaben von Porphyrinspektren, den Säurewert des Lösungsmittels genau zu bestimmen.
2. in der Fettsäurereihe steigt die Neigung zur Bildung des sauren Typ I, bzw. des neutralen Typs, mit der höheren Stellung des betr. Gliedes in der Reihe.
3. beim Erhitzen tritt ganz allgemein ein Wandern der Streifen nach Langwellig ein. Bei einer bestimmten Säurekonzentration entsteht außerdem noch eine qualitative Änderung des Spektrums in dem Sinn, daß es sich in der Reihe: saurer Typ II → Mischspektrum mit zwei Gelbrotstreifen, → saurer Typ I → Neutraltyp weiterbewegt. Die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration gibt die Erklärung dafür. Für exakte spektroskopische Untersuchungen muß also unbedingt auch die Temperatur berücksichtigt werden.
4. durch Zugabe einer stärkeren Säure kann man bei vorhandenem Typ I den Umschlag nach Typ II hervorrufen. Ebenso gilt die Umkehrung, nur verhalten sich dann auch die nötigen Mengen umgekehrt.
5. einige der untersuchten schwachen (organischen) Säuren, zumal wenn sie mit Wasser nicht oder nur schlecht mischbar sind, zeigen nur den neutralen Typ.

Mit Ätioporphyrin wurden im wesentlichen die gleichen Untersuchungen angestellt und — im wesentlichen — die gleichen Ergebnisse erzielt, doch scheiterten manche Versuche an der viel geringeren Löslichkeit des Farbstoffes.

Die Spektren der Äp-Lösungen sind den entsprechenden Spektren der Hp-Lösungen sehr ähnlich, nur etwas nach Kurzwellig verschoben; der Bildungsbereich des neutralen Spektrums ist etwas größer als beim Hp.

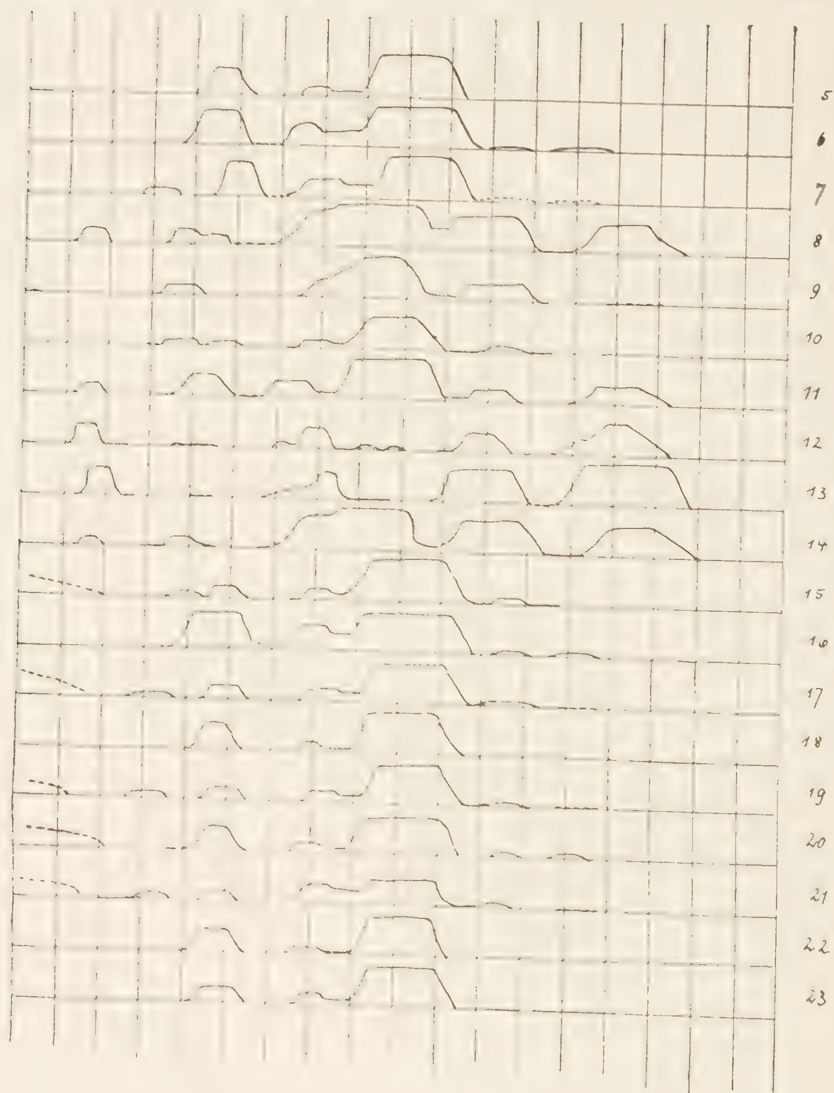
Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Dr. H. Bohnenkamp und Herrn Dr. F. Bandow herzlich danken für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Auch der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sei an dieser Stelle gedankt, die den bei dieser Arbeit verwendeten großen Spektrographen Herrn Professor Dr. Bohnenkamp zur Verfügung stellte.

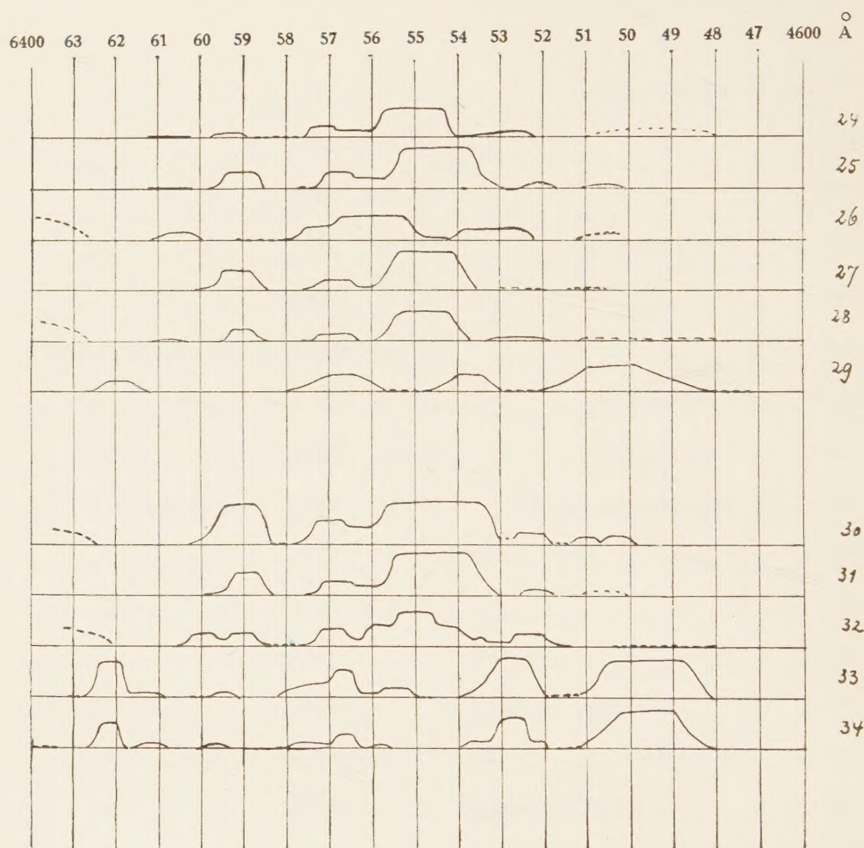
Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit entstand in der Würzburger Medizinischen Universitätsklinik (Vorstand: Prof. Dr. E. Grafe) in der Zeit vom 15. August bis 1. Dezember 1933, der Text wurde im März 1935 in Freiburg i. B. fertiggestellt.

Literatur.

a) Alfred Treibs: Liebigs Annalen 476, 1, 1929.
b) Ladislaus Kajdi: Biochem. Zeitschrift 165, 475, 1925.
c) Alfred Treibs: Zeitschr. f. physiol. Chemie 212, 33, 1932.
d) A. Treibs und Wiedemann: Lieb. Ann. 471, 153,1929.
e) Klaus J. Frese: Diss. Würzburg 1932.
f) Antonie Szilárd: Biochem. Zeitschr. 170, 185, 1926.
g) Hans Günther: Dtsch. Arch. f. klin. Med. 105, 89, 1912.
h) H. Fischer und A. Schormüller: Lieb. Ann. 473, 211, 1929.
i) Hans Günther: Ergebn. d. allgem. Pathol. u. pathol. Anat. XX/1, 608, 1922.
k) Richard Müller: Diss. München TH. 1923 (1928).
l) Emil Josef Klaus: Diss. Freiburg 1934.
m) Herm. Fink und Wolfg. Hoerburger: Z. f. physiol. Chem. 218, 181, 1933. 220, 123, 1933. 225, 49, 1934.
n) Herm. Fink: Biochem. Z. 211, 65, 1929.
o) Wolfg. Hoerburger: Diss. Erlangen 1933.
p) H. Fischer und A. Treibs: Lieb. Ann. 466, 188, 1928.
q) J. D. Otten: Diss. München 1887.
r) Gg. Niemann: Z. f. physiol. Chem. 146, 181, 1925.
s) M. Borst und H. Königsdörffer: Untersuchungen über Porphyrie, Hirzel, Leipzig 1929.
t) O. Schumm: Die spektrochem. Analyse natürl. organ. Farbstoffe, Fischer, Jena, 1927.
u) H. Fischer: Farbstoffe mit Pyrrolkernen. Handbuch d. Biochemie, von Oppenheimer, Fischer, Jena, 1924, 1930.
v) Landolt-Börnstein: Physikalisch-Chemische Tabellen.
w) H. Hellstroem: Z. f. physikal. Chem. B, 12, 353, 1931.
x) H. Thiele: Diss. Würzburg 1934.


6400 63 62 61 60 59 58 57 56 55 54 53 52 51 50 49 48 47 4600 Å
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23

5	Hp. in	Ameisensäure		25 %	— 1⁰ C	
6	„ „	„		100 %	— 2⁰ C	
7	„ „	„		½ %	0⁰ C	
8	„ „	Essigsäure		100 %	25⁰ C	
9	„ „	„		50 %	100⁰ C	
10	„ „	„		50 %	100⁰ C	3 ccm + 0,4 ccm n/5 HCl
11	„ „	Propionsäure		100 %	23⁰ C	
12	„ „	Caprylsäure		100 %	24⁰ C	
13	„ „	Essigsäureanhydrid		100 %	24⁰ C	Exsikkator
14	„ „	„ +	Spur Wasser		22⁰ C	
15	„ „	„		50 %	25⁰ C	
16	„ „	Oxalsäure	gesättigt		24⁰ C	
17	„ „	„	200fach verdünnt		24⁰ C	
18	„ „	Weinsäure	2 n		— 1⁰ C	
19	„ „	„	stark verdünnt		24⁰ C	
20	„ „	Milchsäure,	unverdünnt		24⁰ C	
21	„ „	„	20fach verdünnt		24⁰ C	
22	„ „	Salzsäure	normal		— 5⁰ C	
23	„ „	„	n/100		0⁰ C	


6400
63
62
61
60
59
58
57
56
55
54
53
52
51
50
49
48
47
4600
Å
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34

24 Hp. in Salzsäure	n/100	100° C
25 „ „ „	n/300	— 1° C
26 „ „ „	n/300	100° C
27 Hp. in Schwefelsäure	n/50	23° C
28 „ „ „	n/200	23° C
29 „ „ Kalilauge	n/10	23° C

30 Äp. in Ameisensäure	100 %	22° C
31 „ „ „	50 %	22° C
32 „ „ Essigsäure	100 %	22° C
33 „ „ Propionsäure	100 %	24° C
34 „ „ Caprylsäure	100 %	24° C

Lebenslauf.

Am 19. Januar 1908 wurde ich in Aschaffenburg als Tochter der Gastwirtseheleute Jakob Stenger und Justina, geb. Fleckenstein, geboren. Im September 1914 trat ich in die Volksschule in Aschaffenburg ein, im September 1918 in das Lyzeum der Englischen Fräulein. Von Ostern 1925 an besuchte ich das Humanistische Gymnasium, wo ich im März 1929 das Zeugnis der Reife erhielt. Ich studierte Medizin an den Universitäten Würzburg, München und Freiburg i. B. Die ärztliche Vorprüfung bestand ich im August 1931 in Würzburg, das Medizinische Staatsexamen im Dezember 1934 ebenfalls in Würzburg. Anschließend war ich im Hygienischen Institut in Würzburg und in der Medizinischen Universitätsklinik in Freiburg i. B. als Medizinalpraktikantin tätig.